

HFV

(5)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 05 1/00  
C 05 17/00  
C 05 f, 7/00

16d 700  
16e 180  
16a 1700

(52)

Deutsche Kl.: 16 e, 1/00  
16 a, 17/00  
16 d, 7/00

(10)

# Offenlegungsschrift 1 592 583

(11)

Aktenzeichen: P 15 92 583.4 (C 34618)

(21)

Anmeldetag: 11. Dezember 1964

(22)

Offenlegungstag: 27. Mai 1971

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung granulierter Düngemittel

(61)

Zusatz zu: 1 592 582.3

(62)

Ausscheidung aus: 1 592 581

(71)

Anmelder: Chemie-Apparatebau Mainz Schmahl & Dinckels GmbH, 6500 Mainz

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt. Reppert, Rüdiger Lothar von, 6200 Wiesbaden

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 31. 7. 1969

DT 1592583

CHEMISCHE WERKE ALBERT, WIESBADEN-BIEBRICH, ALBERTSTRASSE 10 - 14

Patent anmeldung

(Zusatz zum Zusatz-Patent ... (Patentanmeldung P 15 92 582.3)

"Verfahren zur Herstellung granulierter D üngemittel"

Gegenstand des deutschen Patentes ... (Anmeldung P 15 92 582.3), Zusatz zum Patent ... (Patentanmeldung P 15 92 581.2), ist ein Verfahren zur Herstellung granulierter D üngemittel aus ungemahlenen Rohphosphaten und gegebenenfalls weiteren Pflanzennährstoffen durch teilweisen Aufschluß von ungemahlenem Rohphosphat, das durch Absieben von über 3 mm großen Teilchen befreit ist, in einem nach dem Schleuder- und Wirbelprinzip arbeitenden Mischer mit etwa 15 bis 35 %, vorzugsweise 20 bis 25 Gewichts-% konzentrierter Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure und/oder Salpetersäure und gegebenenfalls Wasser unter gleichzeitiger Granulierung und anschließender Abkühlung ohne besondere Kühl- bzw. Trocknungsmaßnahmen durch einfaches Ablagernlassen.

Als Nährstoff kann dabei auch Gipsschlamm der Phosphorsäure-Fabrikation dienen.

In Weiterentwicklung dieses Verfahrens wurde nun gefunden, daß auch Klärschlamm, vorzugsweise solcher in stichfester Form, d.h. in der in den Klärbeeten vorliegenden Beschaffenheit mit einem Wassergehalt von etwa 70 bis 75 %, und andere ähnliche, nicht, ganz oder teilweise entwässerte organische Produkte, beispielsweise ein von sperrigen Anteilen befreiter, homogenisierter Müll oder ein Müll-Klärschlamm-Gemisch oder sonstige als Pflanzennährstoff verwendbare organische Abfallstoff, zusammen mit ungemahlenem, abgesiebtem Rohphosphat nach dem Verfahren des Hauptpatentes vorarbeitet werden kann.

Die genannten organischen Stoff werden zweckmäßig vorgemischt bzw. homogenisiert, bevor man sie in dem Schleuder- und Wirbelmischer mit Säure zusammenbringt. Besonders bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure entsteht beim Zusammentreffen mit der Feuchtigkeit des Klärschlammes eine beträchtliche Verdünnungswärme und, da der Aufschluß des Rohphosphates exotherm verläuft, eine zusätzliche, gleichfalls starke Reaktionswärme; beides führt zu einer lebhaften Wasserverdampfung bei gleichzeitiger Granulierung des Rohphosphat-Klärschlamm-Produktes, wobei der Rohphosphat-Anteil, entsprechend der zugegebenen Säuremenge, teilaufgeschlossen wird.

Die so durch Verdünnungs- und Reaktionswärme entstehenden Temperaturen liegen zwischen 65 und 110°C. Deshalb verdampft nicht nur relativ viel Wasser, sondern es werden gleichzeitig auch die im Klärschlamm enthaltenen schädlichen Bakterien und Unkrautsamen vernichtet, so daß das Fertigprodukt in hygienisch einwandfreier Form vorliegt.

Dieser Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens macht es möglich, auch nicht ausgefaulten Frischschlamm erfindungsgemäß zu verarbeiten, ohne daß man kostspielige Kläranlagen benötigt.

Arbeitet man nicht in dem Schleuder- und Wirbelmischer, sondern in einem Tellergranulator oder einem Drehrohr, so findet zwar durch die konzentrierte Schwefelsäure ein Aufschluß des Rohphosphates und gleichzeitig eine gewisse Granulation statt. Die so hergestellten Granulien sind aber in ihrer Korngröße so uneinheitlich, daß sie durch zusätzliche Maßnahmen, d.h. Vermahlen des Ueberkorns usw., in einen verkaufsfähigen Zustand gebracht werden müssen. Im Vergleich zu dem Wirbelmischer sind also andere Apparaturen, wie Granulierteller oder -trommel, unvorteilhaft.

Die teilaufgeschlossenen, mit organischen Rückständen vermischten Rohphosphat-Granulate können ebenso wie die nach dem Hauptpatent herstellbaren P-, PK- oder NPK-Granulien in vorteilhafter Weise

nach Verlassen des Wirbelmischers in einer nachgeschalteten Apparatur, beispielsweise einem Granulierteller oder einer -trommel oder einem Taumelmischer oder einer sonstigen, eine gleichmäßige Umhüllung gewährleistenden Vorrichtung mit feingemahlenem Rohphosphat, das teilaufgeschlossen sein kann, oder feinpulvriger Braunkohle oder anderen geeigneten Substanzen umhüllt werden, und zwar in Mengen von 2 bis 10 %, vorzugsweise von 3 bis 5 %, bezogen auf das Fertigprodukt. Diese Umhüllung verhindert das Zusammenbacken; die Granalien nehmen gleichzeitig die Form kleiner Kugelchen an.

Es war nicht zu erwarten, daß die Behandlung von Klärschlämmen, insbesondere von Frischschlamm oder von anderen organischen Abfallprodukten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Produkten mit Granulatform führen würde. Die vorliegende Erfindung leistet daher einen wichtigen Beitrag zur Lösung des heute alle Städte und Gemeinden belastenden Problems einer sinnvollen Abfallbeseitigung und schafft aus lästigen Rückständen, wie Müll und Klärschlamm oder anderen organischen Stoffen, ein brauchbares Düngemittel bzw. Bodenverbesserungsmittel in einer gut streufähigen, ja sogar maschinell verstreubaren Form, ohne daß die sonst üblichen hohen Kosten für die Verarbeitung bzw. Beseitigung der Abfallprodukte entstehen.

Wenn für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nur Schlamm bzw. organische Abfallprodukte zur Verfügung stehen, deren Wassergehalt über 75 % liegt, ist es zweckmäßig, diese Rohstoffe, die gegebenenfalls noch mit feinzerkleinertem Müll vermischt sein können, mit 5 bis 75 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, bezogen auf die Mischung, ungemahlenem, abgesiebtem Rohphosphat zu vermischen, das Rohphosphat-Schlamm-Gemisch mit einem Langsam-Rührwerk in Suspension zu halten und dann direkt auf eine Dekantierzentrifuge zu bringen. Der Rohphosphat-Anteil im Gemisch bewirkt eine sehr viel bessere Abtrennung des Wassers in der Zentrifuge, das Filtrat wird klarer und enthält weniger an feinsten Feststoffteilchen. Je nach der Menge des angewandten Rohphosphates fallen Schlämme an, deren Wassergehalt auf 40 % und weniger absinken kann.

Der verbleibende Rückstand, das Rohphosphat-Feststoff-Gemisch, wird nun der erfindungsgemäßen Arbeitsweise in dem nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitenden Mischer unterworfen, wo durch Säurezugabe ein trockenes Produkt in granulierter Form anfällt, in dem das Rohphosphat je nach der angewandten Säuremenge mehr oder weniger teilaufgeschlossen ist.

#### Beispiel 1

In einem kontinuierlich nach dem Schleuder- und Wirbelprinzip arbeitenden Mischer werden pro Stunde 2,5 Tonnen ausgefaulter, einem Klärbeet entnommener Klärschlamm mit einem Wassergehalt von 75 % mit 5 Tonnen eines Marokkophosphates mit 34 %  $P_2O_5$ , aus dem alle Teile über 3 mm durch Absieben entfernt worden sind, unter gleichzeitiger Zugabe von 625 Liter Schwefelsäure von 66° Bé innig vermischt, dabei aufgeschlossen und granuliert. Durch die Verdünnungs- und Aufschlußwärme erhitzt sich das Mischprodukt auf über 80°C, und es entsteht dabei unter lebhafter Wasserverdampfung ein organische Substanz enthaltendes Granulat, das nach erfolgter Abkühlung relativ hart ist und in dem das Rohphosphat in teilweise aufgeschlossener Form vorliegt.

Das Granulat enthält 18,8 % Gesamt-Phosphorsäure, 9,6 % citronensäurelösliches  $P_2O_5$ , 6,2 % wasserlösliches  $P_2O_5$ , 10 % organische Substanz und 26,5 % Wasser.

#### Beispiel 2

In einem mit einem Langsam-Rührwerk ausgestatteten Behälter werden 6 cbm/h ausgefaulter, 7 % Feststoffe und 93 % Wasser enthaltender Klärschlamm mit 420 kg eines durch Absieben von über 3 mm großen Anteilen befreiten, ungemahlenen Marokkophosphates mit 34 %  $P_2O_5$  gemischt. Die den Behälter verlassende Klärschlamm-Rohphosphat-Suspension wird einer Dekantierzentrifuge zugeführt.

- 5 -

Dabei fällt kontinuierlich ein noch etwas trübes Filtrat und als Rückstand ein 40 % Wasser enthaltendes Klärschlamm-Rohphosphat-Gemisch an. Dieser bei der Zentrifugierung zurückbleibende, etwa 50 % Rohphosphat enthaltende Kuchen wird anschließend mit einem Messerkreuz zerkleinert, dann in einen nach dem Schleuder- und Wirbelverfahren arbeitenden kontinuierlichen Mischer gefördert und dort mit 10 Gewichtsprozent Schwefelsäure (98 %  $H_2SO_4$ ) behandelt.

Infolge der Verdünnungswärme und der Reaktionswärme tritt eine Erhitzung des Gemisches auf nahezu 100°C, eine lebhafte Wasserverdampfung und infolge der Bewegung im Mischer eine gleichzeitige Granulierung ein.

Das erhaltene Granulat hat 17,9 % Gesamt- $P_2O_5$  und 7,3 % wasserlösliches  $P_2O_5$  sowie 30 % Wasser und 35 % Schlammfeststoffe, die in der Hauptsache als organische Substanz vorliegen, neben geringen Anteilen an Stickstoff und Kali vom verarbeiteten Klärschlamm.

Patentansprüche

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung granulierter Düngemittel gemäß Patent ... (Anmeldung C 33 869 IVa/ 16), dadurch gekennzeichnet, daß die ungemahlenen Rohphosphate zusammen mit Klärschlamm, für sich oder im Gemisch mit anderen, als Pflanzennährstoff verwendbaren organischen Abfällen, verarbeitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Klärschlammes 70 bis 75 % beträgt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Klärschlamm und den anderen organischen Substanzen vor dem Einbringen in den Wirbelsortierer in an sich bekannter Weise durch Vermischen homogenisiert wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Klärschlamm bzw. das Gemisch aus Klärschlamm und den anderen organischen Substanzen in einer Mischvorrichtung, vorzugsweise einem Langsam-Rührwerk, mit 5 bis 75 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, bezogen auf die Mischung, ungemahlenem, durch Absieben von den über 3 mm großen Teilchen befreitem Rohphosphat vermischt wird, wonach man die Feststoffe durch Filtration, beispielsweise mittels einer Dekantierzentrifuge, abtrennt und sie dann im Wirbelsortierer weiterbehandelt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Fertigprodukt in an sich bekannter Weise mit Puder- oder Trockenstoffen umhüllt wird.